# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

13. 9. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 9月30日

REC'D 0 4 NOV 2004

PCT

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-340944

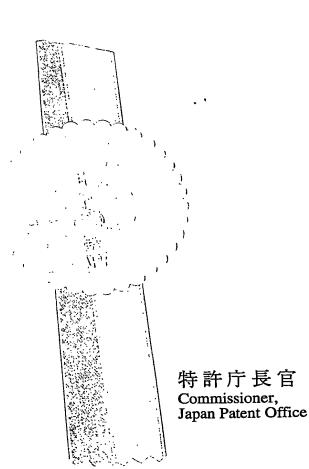
WIPO

[ST. 10/C]:

[ ] P 2 0 0 3 - 3 4 0 9 4 4 ]

出 願 人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

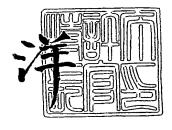


### PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月22日

i) (1)



ST AVAILABLE COPY



【物件名】

【包括委任状番号】

【書類名】 特許願 【整理番号】 P244095 【提出日】 平成15年 9月30日 【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿 【国際特許分類】 G09F 9/37 【発明者】 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-3-6 【氏名】 小林 太一 【発明者】 【住所又は居所】 東京都西東京市東町6-1-6-201 【氏名】 平岡 英敏 【発明者】 【住所又は居所】 東京都東村山市秋津町3-20-80 【氏名】 庄子 隆徳 【特許出願人】 【識別番号】 000005278 【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン 【代理人】 【識別番号】 100072051 【弁理士】 【氏名又は名称】 杉村 與作 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 074997 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1

要約書 1

9712186



## 【書類名】特許請求の範囲

#### 【請求項1】

・少なくとも一方が透明である2枚の対向する基板間に、粒子群あるいは粉流体を封入し、粒子群あるいは粉流体に電界を与え、粒子あるいは粉流体を移動させて画像を表示する、隔壁により互いに隔離された1つ以上の画像表示素子を持つ画像表示用パネルを備える画像表示装置の製造方法において、一方の基板上に隔壁を形成して隔壁付き基板を作製し、作製した隔壁付き基板に対しドライ処理による洗浄を行い、隔壁上に接着剤を塗布した後、他方の基板を接着剤を介して隔壁に接合することを特徴とする画像表示装置の製造方法。

#### 【請求項2】

他方の基板に対して、隔壁付き基板の隔壁との接合の前に、ドライ処理による洗浄を行う請求項1に記載の画像表示装置の製造方法。

#### 【請求項3】

隔壁付き基板に対するドライ処理による洗浄後、粒子群あるいは粉流体を、接着剤を隔壁上に塗布する前に、または、接着剤を隔壁上に塗布した後に、隔壁間に充填する請求項 1または2に記載の画像表示装置の製造方法。

#### 【請求項4】

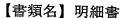
粒子群あるいは粉流体を隔壁間に充填した後、粒子群あるいは粉流体を隔壁間に充填した状態の隔壁付き基板に対してドライ処理による洗浄を行う請求項1または2に記載の画 像表示装置

#### 【請求項5】

ドライ処理による洗浄を、低圧水銀ランプを用いたUVオゾン処理、エキシマランプを用いたUVオゾン処理、低圧プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理、のいずれかの処理による洗浄方法で行う請求項1~4のいずれか1項に記載の画像表示装置の製造方法。

#### 【請求項6】

請求項 $1\sim5$ のいずれか1項に記載の画像表示装置の製造方法により製造したことを特徴とする画像表示装置。



【発明の名称】画像表示装置の製造方法及び画像表示装置

#### 【技術分野】

#### [0001]

本発明は、静電気を利用した粒子あるいは粉流体の移動に伴い繰り返し画像表示、画像消去できる画像表示用パネルを備える画像表示装置の製造方法及び画像表示装置に関するものである。

#### 【背景技術】

#### [0002]

従来より、液晶(LCD)に代わる画像表示装置として、電気泳動方式、エレクトロクロミック方式、サーマル方式、2色粒子回転方式等の技術を用いた画像表示装置が提案されている。

#### [0003]

これら従来技術は、LCDと比較すると、通常の印刷物に近い広い視野角が得られる、消費電力が小さい、メモリー機能を有している等のメリットがあることから、次世代の安価な画像表示装置に使用可能な技術として考えられており、携帯端末用画像表示、電子ペーパー等への展開が期待されている。特に最近では、分散粒子と着色溶液から成る分散液をマイクロカプセル化し、これを対向する基板間に配置して成る電気泳動方式が提案され、期待が寄せられている。

#### [0004]

しかしながら、電気泳動方式では、液中を粒子が泳動するために液の粘性抵抗により応答速度が遅くなるという問題がある。さらに、低比重の溶液中に酸化チタン等の高比重の粒子を分散させているため沈降しやすくなっており、分散状態の安定性維持が難しく、画像繰り返し安定性に欠けるという問題を抱えている。また、マイクロカプセル化にしても、セルサイズをマイクロカプセルレベルにして、見かけ上、上述した欠点が現れにくくしているだけであって、本質的な問題は何ら解決されていない。

#### [0005]

一方、溶液中での挙動を利用する電気泳動方式に対し、溶液を使わず、導電性粒子と電荷輸送層とを基板の一部に組み入れる方式も提案され始めている(例えば、非特許文献 1 参照)。しかし、電荷輸送層、さらには電荷発生層を配置するために構造が複雑化するとともに、導電性粒子に電荷を一定に注入することは難しいため、安定性に欠けるという問題もある。

【非特許文献1】趙 国来、外3名、"新しいトナーディスプレイデバイス (I)"、1999年7月21日、日本画像学会年次大会(通算83回)"Japan Hardcopy'99"論文集、p.249-252

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### [0006]

上述した問題等を解消するために、近年、少なくとも一方が透明である2枚の対向する 基板間に、粒子群あるいは粉流体を封入し、粒子群あるいは粉流体に電界を与え、粒子あ るいは粉流体を移動させて画像を表示する、隔壁により互いに隔離された1つ以上の画像 表示素子を持つ画像表示用パネルを備える画像表示装置が知られている。

#### [0007]

この画像表示装置では、一例として、いずれか一方の基板上(あるいは電極付き基板上)に、例えば透明基板としてのITOガラス基板上に、ドライフィルムレジストを貼り付けてラミネートし、i線平行光でマスクを通してパターン露光し、これを炭酸ナトリウム水溶液で現像し、その後純水で洗浄、乾燥して、隔壁を形成する。ここで、i線とは、従来から知られているように、露光装置の光源として用いられている360nmの波長を有する紫外線のことをいう。その後、隔壁上に接着剤を塗布し、他方の基板例えば対向基板を接着剤を介して隔壁に接合させることで、画像表示用パネルを形成している。

#### [0008]

上述した画像表示装置の製造方法では、一方の基板に形成した隔壁と他方の基板との接 合を接着剤により行っていたため、十分な接着力を得られない問題があった。その結果、 各種耐久試験(耐熱、耐湿性)において、接着力の低下が顕著に見られる問題があった。

本発明の目的は上述した課題を解消して、基板と隔壁との接着力が向上し、且つ、耐久 試験においても良好な結果を得ることができる画像表示装置の製造方法及び画像表示装置 を提供しようとするものである。

# 【課題を解決するための手段】

#### [0010]

本発明の画像表示装置の製造方法は、少なくとも一方が透明である2枚の対向する基板 間に、粒子群あるいは粉流体を封入し、粒子群あるいは粉流体に電界を与え、粒子あるい は粉流体を移動させて画像を表示する、隔壁により互いに隔離された1つ以上の画像表示 素子を持つ画像表示用パネルを備える画像表示装置の製造方法において、一方の基板上に 隔壁を形成して隔壁付き基板を作製し、作製した隔壁付き基板に対しドライ処理による洗 浄を行い、隔壁上に接着剤を塗布した後、他方の基板を接着剤を介して隔壁に接合するこ とを特徴とするものである。

#### [0011]

本発明の画像表示装置の製造方法の好適例としては、他方の基板に対して、隔壁付き基 板の隔壁との接合の前に、ドライ処理による洗浄を行うこと、隔壁付き基板に対するドラ イ処理による洗浄後、粒子群あるいは粉流体を、接着剤を隔壁上に塗布する前に、または 、接着剤を隔壁上に塗布した後に、隔壁間に充填すること、粒子群あるいは粉流体を隔壁 間に充填した後、粒子群あるいは粉流体を隔壁間に充填した状態の隔壁付き基板に対して ドライ処理による洗浄を行うこと、ドライ処理による洗浄を、低圧水銀ランプを用いたU Vオゾン処理、エキシマランプを用いたUVオゾン処理、低圧プラズマ処理、大気圧プラ ズマ処理、コロナ処理、のいずれかの処理による洗浄方法で行うこと、がある。

本発明の画像表示装置は、上述した画像表示装置の製造方法により製造したことを特徴 とするものである。

## 【発明の効果】

#### [0013]

本発明の画像表示装置の製造方法によれば、隔壁付き基板に対しドライ処理による洗浄 を行うことで、基板と隔壁との接着力が向上し、且つ、耐久試験においても良好な結果を 得ることができる。

# 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0014]

まず、本発明の画像表示装置に用いる画像表示用パネルの基本的な構成について説明す る。図1(a)~(c)はそれぞれ本発明の画像表示装置に用いる画像表示用パネルの一 例とその表示作動原理を示す説明図である。図1 (a) は本発明の画像表示装置に用いる 画像表示用パネルにおいて、対向する前面基板1(透明であることが好ましい)と背面基 板2(透明でも透明でなくても良い)との間に負帯電性粒子5及び正帯電性粒子6を配置 した状態を示す。この状態のものに、表示電極3側が低電位、対向電極4側に高電位とな るように電圧を付加すると、図1(b)に示すようにクーロン力によって、正帯電性粒子 6 は表示電極 3 側に移動し、負帯電性粒子 5 は対向電極 4 側に移動する。この場合、前面 基板1側から見る表示面は正帯電性粒子6の色に見える。次に電源の電位を切り替えて、 表示電極3側が高電位、対向電極4が低電位となるように電圧を付加すると、図1 (c) に示すようにクーロン力によって、負帯電性粒子5は表示電極3に移動し、正帯電性粒子 6 は対向電極 4 の側に移動する。この場合、前面基板 1 側から見る表示面は負帯電性粒子 5の色に見える。なお、7は隔壁、8は絶縁体である。

#### [0015]



図1 (b) および図1 (c) の間は電源の電位を反転させるだけで繰り返し表示することができ、このように電源の電位を反転させることで可逆的に色を変化させることができる。粒子の色は、随意に選定できる。例えば、負帯電性粒子5を白色とし、正帯電性粒子6を黒色とするか、負帯電性粒子5を黒色とし、正帯電性粒子6を白色とすると、表示は白色および黒色間の可逆表示となる。この方式では、一旦表示を行うと、各粒子は鏡像力により電極に付着した状態になるので、電圧印加を中止した後も表示画像は長期に保持されることになり、メモリー保持性が良い。なお、上述した説明では、負帯電性粒子5及び正帯電性粒子6からなる粒子群を例にとって説明したが、負帯電性粉流体及び正帯電性粉流体からなる粉流体についても全く同じである。

#### [0016]

本発明の画像表示装置の製造方法における特徴は、一方の基板(前面基板1及び背面基板2のいずれか一方)上に形成した隔壁7に接着剤を塗布して他方の基板を貼り合わせる前に、隔壁付き基板全体に対してドライ処理による洗浄を行う点である。その結果、接着剤による接着力を向上させることができ、且つ、耐久試験においても良好な結果を得ることができる。以下、詳細に説明する。

#### [0017]

図2(a)~(e)はそれぞれ本発明の画像表示装置の製造方法の一例を説明するための図である。まず、予め、前面基板 1 及び背面基板 2 のうちの一方の基板(ここでは前面基板 1)上に、隔壁 7 を形成して、隔壁付き基板(基板上に電極も設けた隔壁付き電極基板の場合もある)を作製する。隔壁 7 の形成方法としては、一例として、フォトレジスト法により、一方の基板上にドライフィルムを貼り付け、所定のパターンにマスクを利用して露光し、現像し、洗浄する工程をとることができる。

#### [0018]

次に、図2(a)に示すように、得られた隔壁付き基板(あるいは隔壁付き電極基板) 11に対し、ドライ処理による洗浄を行う。なお、ここでいうドライ処理による洗浄としては、低圧水銀ランプを用いたUVオゾン処理、エキシマランプを用いたUVオゾン処理、低圧プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理、のいずれかの処理による洗浄方法を用いることが好ましい。

#### [0019]

次に、図2(b)に示すように、隔壁7上に接着剤層12を形成する。使用する接着剤の種類及び接着剤層12の形成方法は特に限定されるものではなく、従来から知られている接着剤及び形成方法を利用することができる。一例として、接着剤としては熱硬化型樹脂を、接着剤層12の形成方法としてはスクリーン印刷法やロールコーター法を、それぞれ利用することができる。次に、図2(c)に示すように、隔壁7で形成されたセル13内に、粒子群(あるいは粉流体)5、6を充填する。粒子群(あるいは粉流体)5、6の充填方法も従来から知られている方法を利用することができ、一例として自由落下法を利用することができる。なお、図2(b)に示す接着剤層形成工程と図2(c)に示す粒子充填工程は、どちらが先でも構わず、入れ換えることができる。

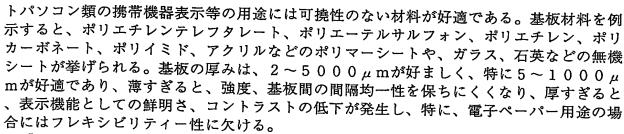
#### [0020]

上述した各工程と並行して、図2 (d) に示すように、他方の基板(ここでは背面基板2) に対しても、ドライ処理による洗浄を行うことが好ましい。ドライ処理による洗浄は、上述した方法と同じである。その後、図2 () に示すように、他方の基板である背面基板2を接着剤層12を介して隔壁7に接合して、目的とする画像表示用パネルを得ている

#### [0021]

以下、本発明の画像表示装置を構成する各部材について詳細に説明する。

基板については、少なくとも一方の基板は装置外側から粒子または粉流体の色が確認できる透明な前面基板1であり、可視光の透過率が高くかつ耐熱性の良い材料が好適である。背面基板2は透明でも不透明でもかまわない。基板の可撓性の有無は用途により適宜選択され、例えば、電子ペーパー等の用途には可撓性のある材料、携帯電話、PDA、ノー



#### [0022]

電極については、図1に示す例では電位の異なる2種類の電極である表示電極3及び対向電極4はいずれもが背面基板2の前面基板1と対向する側に具備されている。他の電極配置方法としては、図3に示すように表示電極3を前面基板1上に配置し、対向電極4を背面基板2に配置する方式もあるが、この場合、表示電極3として透明な電極が必要である。図1に示す例では、表示電極3と対向電極4の両者は不透明な電極で良いので、銅、アルミニウム等の安価で、かつ抵抗の低い金属電極が使用できる。外部電圧印加は、直流あるいはそれに交流を重畳しても良い。各電極は帯電した粒子の電荷が逃げないように絶縁性のコート層を形成することが好ましい。このコート層は、負帯電性粒子に対しては正帯電性の樹脂を、正帯電性粒子に対しては負帯電性の樹脂を用いると粒子の電荷が逃げ難いので特に好ましい。また、電極は必要に応じて設ければ良い。

#### [0023]

次に、本発明の画像表示装置で表示のために使用される粒子群について説明する。

本発明の画像表示装置で表示のための粒子群は、負又は正帯電性の着色粒子群で、クーロン力により移動するものであればいずれでも良いが、特に、球形で比重の小さい粒子から構成される粒子群が好適である。粒子群は単一の色のものであり、白色又は黒色の粒子群が好適に用いられる。粒子群を構成する粒子の平均粒子径は $0.1\sim50\mu$ mが好ましく、特に $1\sim30\mu$ mが好ましい。粒子径がこの範囲より小さいと粒子の電荷密度が大きすぎて電極や基板への鏡像力が強すぎ、メモリー性はよいが、電界を反転した場合の追随性が悪くなる。反対に粒子径がこの範囲より大きいと、追随性は良いが、メモリー性が悪くなる。

#### [0024]

粒子を負又は正に帯電させる方法は、特に限定されないが、コロナ放電法、電極注入法、摩擦法等の粒子を帯電する方法が用いられる。粒子の帯電量は当然その測定条件に依存するが、画像表示装置における粒子の帯電量はほぼ、初期帯電量、基板との接触、種類の異なる粒子との接触、経過時間に伴う電荷減衰に依存し、特に「種類の異なる粒子との接触」、すなわち2粒子間の接触に伴う帯電挙動の飽和値が支配因子となっているということが分かっている。したがって、帯電量においてはこの2粒子間の帯電特性の差、すなわち仕事関数の差を知ることが重要であるが、これは簡易測定では難しい。

#### [0025]

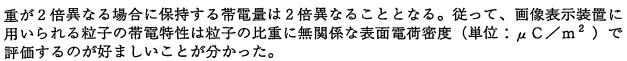
本発明者らは鋭意検討の結果、ブローオフ法において同じキャリヤを用いて、それぞれの粒子の帯電量測定を行うことにより相対的に評価できることを見出し、これを表面電荷密度によって規定することにより、画像表示装置として適当な粒子の帯電量を予測できることを見出した。

#### [0026]

測定方法について詳しくは後に述べるが、プローオフ法によって、粒子とキャリヤとを十分に接触させ、その飽和帯電量を測定することにより該粒子の単位重量あたりの帯電量を測定することができる。そして、該粒子の粒子径と比重を別途求めることにより該粒子の表面電荷密度を算出することができる。

#### [0027]

画像表示装置においては、用いる粒子の粒子径は小さく、重力の影響はほぼ無視できるほど小さいため、粒子の比重は粒子の動きに対して影響しない。しかし、粒子の帯電量においては、同じ粒子径の粒子で単位重量あたりの平均帯電量が同じであっても、粒子の比



#### [0028]

そして、粒子間においてこの表面電荷密度の差が十分にある時、2種類の粒子はお互いの接触においても異なる特性の帯電量を保持し、電界により移動する機能を保持するのである。

#### [0029]

ここで、表面電荷密度は2粒子の帯電特性を異なるものにするためにある程度の差が必要であるが、大きいほどよいというものではない。粒子移動による画像表示装置においては粒子の粒子径が大きいときは主に電気影像力が粒子の飛翔電界(電圧)を決定する因子となる傾向が強いため、この粒子を低い電界(電圧)で動かすためには帯電量が低いほうがよいこととなる。また、粒子の粒子径が小さいときは分子間力・液架橋力等の非電気的な力が飛翔電界(電圧)決定因子となることが多いため、この粒子を低い電界(電圧)で動かすためには帯電量が高いほうがよいこととなる。しかし、これは粒子の表面性(材料・形状)にも大きく依存するため一概に粒子径と帯電量で規定することはできない。

#### [0030]

本発明者らは平均粒子径が $0.1\sim50\mu$ mの粒子においては、同じ種類のキャリヤを用いてブローオフ法により測定した2種類の粒子の、表面電荷密度の差の絶対値が $5\sim150\mu$  C/m² である場合に画像表示装置として使用できる粒子と成り得ることを見出した。

#### [0031]

プローオフ法測定原理及び方法は以下の通りである。プローオフ法においては、両端に網を張った円筒容器中に粉体とキャリヤの混合体を入れ、一端から高圧ガスを吹き込んで粉体とキャリヤとを分離し、網の目開きから粉体のみをブローオフ(吹き飛ばし)する。この時、粉体が容器外に持ち去った帯電量と等量で逆の帯電量がキャリヤに残る。そして、この電荷による電東の全てはファラデーケージで集められ、この分だけコンデンサーは充電される。そこでコンデンサー両端の電位を測定することにより粉体の電荷量Qは、Q=CV(C:コンデンサー容量、V:コンデンサー両端の電圧)として求められる。

#### [0032]

ブローオフ粉体帯電量測定装置としては東芝ケミカル社製のTB-200を用いた。本発明ではキャリヤとしてパウダーテック社製のF963-2535を用いた。これらから粒子帯電量を測定し、別途求めた粒子径及び粒子比重から粒子の表面電荷密度を算出した。

#### [0 0 3 3]

なお、粒子径は以下に述べる方法により、また、比重は、株式会社島津製作所製比重計 (商品名:マルチボリウム密度計H 1305) を用いて測定した。

#### [0034]

粒子径については具体的には、Mastersizer2000(Malvern Instruments Ltd.)測定機を用いて、窒素気流中に粒子を投入し、付属の解析ソフト(Mie理論を用いた体積基準分布を基に、粒子径分布、粒子径を算出するソフト)を用いて測定し、粒子の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径を $\mu$ mで表した数値を平均粒子径d(0.5)( $\mu$ m)とした。

#### [0035]

粒子は、その帯電電荷を保持する必要があるので、体積固有抵抗が  $1\times10^{10}$   $\Omega\cdot c$  m以上の絶縁性粒子が好ましく、特に  $1\times10^{12}$   $\Omega\cdot c$  m以上の絶縁性粒子が好ましい。また、以下に述べる方法で評価した電荷減衰の遅い粒子がさらに好ましい。

#### [0036]

すなわち、粒子を、別途、プレス、加熱溶融、キャスト等により、厚み5~100μm のフィルム状にする。そして、そのフィルム表面と1mmの間隔をもって配置されたコロナ放電器に、8KVの電圧を印加してコロナ放電を発生させて表面を帯電させ、その表面





電位の変化を測定し判定する。この場合、0.3秒後における表面電位の最大値が300 Vより大きく、好ましくは400Vより大きくなるように、粒子構成材料を選択、作製す ることが肝要である。

#### [0037]

なお、上記表面電位の測定は、例えば図4に示した装置(QEA社製CRT2000) により行うことができる。この装置の場合は、前述したフィルムを表面に配置したロール のシャフト両端部をチャック21にて保持し、小型のスコロトロン放電器22と表面電位 計23とを所定間隔離して併設した計測ユニットを上記フィルムの表面と1mmの間隔を 持って対向配置し、上記フィルムを静止した状態のまま、上記計測ユニットをフィルムの 一端から他端まで一定速度で移動させることにより、表面電荷を与えつつその表面電位を 測定する方法が好適に採用される。なお、測定環境は温度25±3℃、湿度55±5RH %とする。

#### [0038]

粒子は、帯電性能等が満たされれば、いずれの材料から構成されても良い。例えば、樹 脂、荷電制御剤、着色剤、無機添加剤等から、あるいは、着色剤単独等で形成することが できる。

樹脂の例としては、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ア クリルウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、 アクリルフッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリス チレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリ デン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリス ルフォン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられ、2種以上混合すること もできる。特に、基板との付着力を制御する観点から、アクリルウレタン樹脂、アクリル シリコーン樹脂、アクリルフッ素樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルウレ タンフッ素樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂が好適である。

#### [0039]

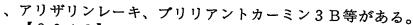
荷電制御剤としては、特に制限はないが、負荷電制御剤としては例えば、サリチル酸金 属錯体、含金属アゾ染料、含金属(金属イオンや金属原子を含む)の油溶性染料、 4 級ア ンモニウム塩系化合物、カリックスアレン化合物、含ホウ素化合物(ベンジル酸ホウ素錯 体)、ニトロイミダゾール誘導体等が挙げられる。正荷電制御剤としては例えば、ニグロ シン染料、トリフェニルメタン系化合物、4級アンモニウム塩系化合物、ポリアミン樹脂 、イミダゾール誘導体等が挙げられる。その他、超微粒子シリカ、超微粒子酸化チタン、 超微粒子アルミナ等の金属酸化物、ピリジン等の含窒素環状化合物及びその誘導体や塩、 各種有機顔料、フッ素、塩素、窒素等を含んだ樹脂等も荷電制御剤として用いることもで きる。

#### [0040]

着色剤としては、以下に例示するような、有機または無機の各種、各色の顔料、染料が 使用可能である。

#### [0041]

黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンプラック、 活性炭等がある。黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、 ミネラルファーストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトール イエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジ ジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジ ンレーキ等がある。橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオ レンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレ ンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンプリリアントオレンジGK等がある。赤 色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネ ントレッド4尺、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム 塩、レーキレッドD、プリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB



#### [0042]

紫色顔料としては、マンガン紫、ファーストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等がある。青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBC等がある。緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等がある。

#### [0043]

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト等がある。また、塩基性、酸性、分散、直接染料等の各種染料として、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンプルー等がある。これらの着色剤は、単独或いは複数組み合わせて用いることができる。特に黒色着色剤としてカーボンブラックが、白色着色剤として酸化チタンが好ましい。

#### [0044]

粒子の製造方法については特に限定されないが、例えば、電子写真のトナーを製造する場合に準じた粉砕法および重合法が使用出来る。また、無機または有機顔料の粉体の表面に樹脂や荷電制御剤等をコートする方法も用いられる。

#### [0045]

対向する 2 枚の基板の間隔は、粒子が飛翔移動でき、コントラストを維持できれば良いが、通常  $1~0~5~0~0~\mu$  m、好ましくは  $3~0~5~0~0~\mu$  mに調整される。粒子充填量は、基板間の空間体積に対して、3~7~0~%、好ましくは 5~6~0~%を占める体積になるように充填するのが良い。

#### [0046]

また、ここで繰り返し耐久性を更に向上させるためには、該粒子を構成する樹脂の安定性、特に、吸水率と溶剤不溶率を管理することが効果的である。

基板間に封入する粒子を構成する樹脂の吸水率は、3重量%以下、特に2重量%以下とすることが好ましい。なお、吸水率の測定は、ASTM-D570に準じて行い、測定条件は23℃で24時間とする。

該粒子を構成する樹脂の溶剤不溶率に関しては、下記関係式で表される粒子の溶剤不溶率を50%以上、特に70%以上とすることが好ましい。

溶剤不溶率 (%) = (B/A) ×100

(但し、Aは樹脂の溶剤浸漬前重量、Bは良溶媒中に樹脂を25℃で24時間浸漬した後の重量を示す)

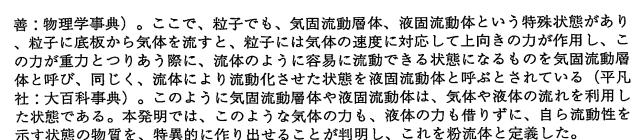
この溶剤不溶率が50%未満では、長期保存時に粒子表面にブリードが発生し、粒子との付着力に影響を及ぼし粒子の移動の妨げとなり、画像表示耐久性に支障をきたす場合がある。

なお、溶剤不溶率を測定する際の用の溶剤(良溶媒)としては、フッ素樹脂ではメチルエチルケトン等、ポリアミド樹脂ではメタノール等、アクリルウレタン樹脂ではメチルエチルケトン、トルエン等、メラミン樹脂ではアセトン、イソプロパノール等、シリコーン樹脂ではトルエン等が好ましい。

#### [0047]

次に、本発明の画像表示装置で表示のために使用される粉流体について説明する。

本発明における「粉流体」は、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性を示す、流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。例えば、液晶は液体と固体の中間的な相と定義され、液体の特徴である流動性と固体の特徴である異方性(光学的性質)を有するものである(平凡社:大百科事典)。一方、粒子の定義は、無視できるほどの大きさであっても有限の質量をもった物体であり、重力の影響を受けるとされている(丸



#### [0048]

すなわち、本発明における粉流体は、液晶(液体と固体の中間相)の定義と同様に、粒子と液体の両特性を兼ね備えた中間的な状態で、先に述べた粒子の特徴である重力の影響を極めて受け難く、高流動性を示す特異な状態を示す物質である。このような物質はエアロゾル状態、すなわち気体中に固体状もしくは液体状の物質が分散質として安定に浮遊する分散系で得ることができ、本発明の画像表示装置で固体状物質を分散質とするものである。

#### [0049]

本発明の画像表示用パネルは、少なくとも一方が透明な、対向する2枚の基板間に、気体中に固体粒子が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を 對入するものであり、このような粉流体は、低電圧の印加でクーロン力などにより容易に 安定して移動させることができる。

#### [0050]

粉流体とは、先に述べたように、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性を示す、 流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。この粉流体は、特にエアロ ゾル状態とすることができ、本発明の画像表示装置では、気体中に固体状の物質が分散質 として比較的安定に浮遊する状態で用いられる。

#### [0051]

エアロゾル状態の範囲は、粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍以上であることが好ましく、更に好ましくは2.5倍以上、特に好ましくは3倍以上である。上限は特に限定されないが、12倍以下であることが好ましい。

粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍より小さいと表示上の制御が難しくなり、また、12倍より大きいと粉流体を装置内に封入する際に舞い過ぎてしまうなどの取扱い上の不便さが生じる。なお、最大浮遊時の見かけ体積は次のようにして測定される。すなわち、粉流体が透過して見える密閉容器に粉流体を入れ、容器自体を振動或いは落下させて、最大浮遊状態を作り、その時の見かけ体積を容器外側から測定する。具体的には、直径(内径)6cm、高さ10cmのポリプロピレン製の蓋付き容器(商品名アイボーイ:アズワン(株)製)に、未浮遊時の粉流体として1/5の体積相当の粉流体を入れ、振とう機に容器をセットし、6cmの距離を3往復/secで3時間振とうさせる。振とう停止直後の見かけ体積を最大浮遊時の見かけ体積とする。

#### [0052]

また、本発明の画像表示用パネルは、粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものが好ましい。

#### $V_{10} / V_{5} > 0.8$

ここで、 $V_5$  は最大浮遊時から 5 分後の見かけ体積( $cm^3$ )、 $V_{10}$  は最大浮遊時から 10 分後の見かけ体積( $cm^3$ )を示す。なお、本発明の画像表示装置は、粉流体の見かけ体積の時間変化 $V_{10}$   $/V_5$  が 0.85 よりも大きいものが好ましく、0.9 よりも大きいものが特に好ましい。 $V_{10}$   $/V_5$  が 0.8 以下の場合は、通常のいわゆる粒子を用いた場合と同様となり、本発明のような高速応答、耐久性の効果が確保できなくなる。

#### [0053]

また、粉流体を構成する粒子物質の平均子粒子径(d (0.5))は、好ましくは0. $1\sim20~\mu$  m、更に好ましくは0. $5\sim15~\mu$  m、特に好ましくは0. $9\sim8~\mu$  mである。0. $1~\mu$  mより小さいと表示上の制御が難しくなり、 $20~\mu$  mより大きいと、表示はで



きるものの隠蔽率が下がり装置の薄型化が困難となる。なお、粉流体を構成する粒子物質の平均粒子径(d (0.5))は、次の粒子径分布Spanにおけるd (0.5)と同様である。

#### [0054]

粉流体を構成する粒子物質は、下記式に示される粒子径分布Spanが5未満であることが 好ましく、更に好ましくは3未満である。

粒子径分布Span=(d (0.9) - d (0.1)) / d (0.5) ここで、d (0.5) は粉流体を構成する粒子物質の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径を $\mu$  mで表した数値、d (0.1) はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質の比率が10%である粒子径を $\mu$  mで表した数値、d (0.9) はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質が90%である粒子径を $\mu$  mで表した数値である。粉流体を構成する粒子物質の粒子径分布Spanを5以下とすることにより、サイズが揃い、均一な粉流体移動が可能となる。

#### [0055]

なお、以上の粒子径分布および粒子径は、レーザー回折/散乱法などから求めることができる。測定対象となる粉流体にレーザー光を照射すると空間的に回折/散乱光の光強度分布パターンが生じ、この光強度パターンは粒子径と対応関係があることから、粒子径および粒子径分布が測定できる。この粒子径および粒子径分布は、体積基準分布から得られる。具体的には、Mastersizer2000(Malvern Instruments Ltd.)測定機を用いて、窒素気流中に粉流体を投入し、付属の解析ソフト(Mie理論を用いた体積基準分布を基本としたソフト)にて、測定を行うことができる。

#### [0056]

粉流体の作製は、必要な樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤を混練り粉砕しても、モノマーから重合しても、既存の粒子を樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤でコーティングしても良い。以下、粉流体を構成する樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤を例示する。

#### [0057]

樹脂の例としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、スチレン樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂などが挙げられ、2種以上混合することもでき、特に、基板との付着力を制御する上から、アクリルウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂が好適である。

#### [0058]

荷電制御剤の例としては、正電荷付与の場合には、4級アンモニウム塩系化合物、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、イミダゾール誘導体などが挙げられ、負電荷付与の場合には、含金属アゾ染料、サリチル酸金属錯体、ニトロイミダゾール誘導体などが挙げられる。

#### [0059]

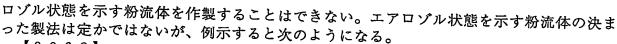
着色剤4例としては、塩基性、酸性などの染料が挙げられ、ニグロシン、メチレンプルー、キノリンイエロー、ローズベンガルなどが例示される。

#### [0060]

無機系添加剤の例としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、鉛白、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナホワイト、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、カドミウムオレンジ、チタンイエロー、紺青、群青、コバルトプルー、コバルトグリーン、コバルトバイオレット、酸化鉄、カーボンプラック、マンガンフェライトプラック、コバルトフェライトプラック、銅粉、アルミニウム粉などが挙げられる。

#### [0061]

しかしながら、このような材料を工夫無く混練り、コーティングなどを施しても、エア



#### [0062]

まず、粉流体を構成する物質の表面に、平均粒子径が20~100nm、好ましくは2 0~80 nmの無機微粒子を固着させることが適当である。更に、その無機微粒子がシリ コーンオイルで処理されていることが適当である。ここで、無機微粒子としては、二酸化 珪素(シリカ)、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化 鉄、酸化銅等が挙げられる。この無機微粒子を固着させる方法が重要であり、例えば、ハ イブリダイザー(奈良機械製作所(株)製)やメカノフュージョン(ホソカワミクロン( 株)製)などを用いて、ある限定された条件下(例えば処理時間)で、エアロゾル状態を 示す粉流体を作製することができる。

## [0063]

ここで繰り返し耐久性を更に向上させるためには、粉流体を構成する樹脂の安定性、特 に、吸水率と溶剤不溶率を管理することが効果的である。隔壁で仕切られたセル内に封入 する粉流体を構成する樹脂の吸水率は、3重量%以下、特に2重量%以下とすることが好 ましい。なお、吸水率の測定は、ASTM-D570に準じて行い、測定条件は23℃で 24時間とする。粉流体を構成する樹脂の溶剤不溶率に関しては、下記関係式で表される 粉流体の溶剤不溶率を50%以上、特に70%以上とすることが好ましい。

溶剤不溶率(%)=(B/A)×100

(但し、Aは樹脂の溶剤浸漬前重量、Bは良溶媒中に樹脂を25℃で24時間浸漬した後 の重量を示す)

#### [0064]

この溶剤不溶率が50%未満では、長期保存時に粉流体を構成する粒子物質表面にブリ ードが発生し、粉流体との付着力に影響を及ぼし粉流体の移動の妨げとなり、画像表示耐 久性に支障をきたす場合がある。なお、溶剤不溶率を測定する際の溶剤(良溶媒)として は、フッ素樹脂ではメチルエチルケトン等、ポリアミド樹脂ではメタノール等、アクリル ウレタン樹脂では、メチルエチルケトン、トルエン等、メラミン樹脂ではアセトン、イソ プロパノール等、シリコーン樹脂ではトルエン等が好ましい。

#### [0065]

更に、本発明においては基板間の粒子群あるいは粉流体を取り巻く空隙部分の気体の管 理が重要であり、表示安定性向上に寄与する。具体的には、空隙部分の気体の湿度につい て、25℃における相対湿度を60%RH以下、好ましくは50%RH以下、更に好ましくは 35%RH以下とすることが重要である。

この空隙部分とは、図1において、対向する基板1、基板2に挟まれる部分から、電極 3、4、粒子群(あるいは粉流体)5、6の占有部分、隔壁7、絶縁体8の占有部分、装 置シール部分を除いた、いわゆる粒子群(あるいは粉流体)が接する気体部分を指すもの とする。

空隙部分の気体は、先に述べた湿度領域であれば、その種類は問わないが、乾燥空気、 乾燥窒素、乾燥アルゴン、乾燥へリウム、乾燥二酸化炭素、乾燥メタンなどが好適である 。この気体は、その湿度が保持されるように装置に封入することが必要であり、例えば、 粒子群あるいは粉流体の充填、基板の組み立てなどを所定湿度環境下にて行い、さらに、 外からの湿度侵入を防ぐシール材、シール方法を施すことが肝要である。

#### [0066]

本発明の画像表示用パネルにおいては、上記のセルを複数使用してマトリックス状に配 置して表示を行う。白黒以外の任意の色表示をする場合は、粒子あるいは粉流体の色の組 み合わせを適宜行えばよい。フルカラーの場合は、3種即ち、R (赤色)、G (緑色)及 びB(青色)のカラー板を持ちかつ各々黒色の粒子あるいは粉流体を持つセルを1組とし 、それらを複数組配置して画像表示用パネルとするのが好ましい。

#### 【実施例】

#### [0067]



次に実施例及び比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明は以下 の実施例及び比較例により限定されるものではない。

#### [0068]

#### <実施例1>

図5 (a) ~ (e) に示す各工程に従って画像表示用パネルを作製した。まず、図5 (a) に示すように、30 $\Omega$ / $\square$ のITOガラス基板(前面基板1に対応)に、フォトレジスト法によって、300 $\mu$ m $\square$ の開口部を有し、線幅が100 $\mu$ mで高さが100 $\mu$ mの隔壁7を形成して、隔壁付き電極基板11を得た。次に、図5 (b) に示すように、白粒子5、黒粒子6をそれぞれ6g/m² ずつセル13内に自由落下法にて充填した。そして、微粘着ロール15 (あるいは微粘着シート)を用いて、隔壁7上の不要粒子を除去した

#### [0069]

その後、図 5 (c) に示すように、低圧水銀灯で 2 分間の条件でドライ処理による洗浄を行った。低圧水銀ランプとしては、アイグラフィック UV オゾン洗浄装置:  $25W\times6$  灯用/OC-2506 を使用した。次に、図 5 (d) に示すように、ロールコーター法を利用して隔壁 7 上に接着剤を塗布して接着剤層 12 を形成した。接着剤としては三井化学製HC1210 (熱硬化型接着剤)を使用した。最後に、図 5 (e) に示すように、すでに上記同様のドライ処理にする洗浄が施された電極を設けた対向基板(背面基板 2 に対応)を接着剤層 12 を介して熱プレス法を利用して隔壁 7 に接合した。熱プレス法の条件は、120  $\mathbb C$ 、60  $\mathbb C$ 、0  $\mathbb C$ 0  $\mathbb C$ 

#### [0070]

得られた画像表示用パネルに対し、引っ張り試験により接着力測定を行った。接着力測定は、初期の段階と、80℃×500時間経過、及び、60℃×90%RH×1000時間経過時の環境試験後の接着力を測定した。接着力の評価としては、すべての段階において接着力が15MPa以上の例を◎、すべての段階において接着力が15MPa以上の例を◎、すべての段階において接着力が10MPa以上の例を◎、ひとつでも10MPaより小さい例を×とした。結果を以下の表1に示す。

#### [0071]

#### <実施例2>

ドライ処理による洗浄として、低圧水銀灯で5分間ドライ処理した以外、実施例1と同様にして、画像表示用パネルを作製し、実施例1と同様にして、作製した画像表示用パネルの評価を行った。結果を以下の表1に示す。

#### [0072]

#### く実施例3>

ドライ処理による洗浄として、エキシマランプで1分間ドライ処理した以外、実施例1と同様にして、画像表示用パネルを作製し、実施例1と同様にして、作製した画像表示用パネルの評価を行った。なお、エキシマランプとしては、ウシオ電機製エキシマランプ:UEM20-172を使用した。結果を以下の表1に示す。

#### [0073]

#### <実施例4>

ドライ処理による洗浄として、エキシマランプで2分間ドライ処理した以外、実施例3と同様にして、画像表示用パネルを作製し、実施例3と同様にして、作製した画像表示用パネルの評価を行った。結果を以下の表1に示す。

#### [0074]

#### <比較例1>

ドライ処理による洗浄を行わなかった以外、実施例1と同様にして、画像表示用パネルを作製し、実施例1と同様にして、作製した画像表示用パネルの評価を行った。結果を以下の表1に示す。

#### [0075]



#### 【表1】

|              |                  | 実施例1 | 実施例 2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例3 |
|--------------|------------------|------|-------|------|------|------|
| 接着力<br>(MPa) | 初期               | 1 2  | 17    | 1 1  | 1 6  | 7    |
|              | 80℃×500時間        | 1 5  | 18    | 1 2  | 18   | 9    |
|              | 60℃×90%RH×1000時間 | 1 1  | 16    | 10   | 1 5  | 4    |
| 総合評価         |                  | 0    | 0     | 0    | 0    | ×    |

#### [0076]

表1の結果から、ドライ処理による洗浄を行った実施例 $1\sim4$ は、ドライ処理による洗浄を行わなかった比較例1と比べて、接着力が向上し、且つ、耐久試験においても良好な結果が得られることがわかる。

また、同様の実験を粉流体に対しても行ったところ、粒子群についての実施例 $1\sim4$ 及び比較例1と同様の傾向の結果を得ることができ、粉流体についても本発明の有用性を確認できた。

#### 【産業上の利用可能性】

#### [0077]

本発明のドライ処理による洗浄を利用した画像表示装置の製造方法及び画像表示装置は、ノートパソコン、PDA、携帯電話等のモバイル機器の画像表示部、電子ブック、電子新聞等の電子ペーパー、看板、ポスター、黒板等の掲示板、電卓、家電製品、自動車用品等の画像表示部、電子広告、電子POP等に好適に用いられる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### [0078]

【図1】(a)~(c)はそれぞれ本発明の画像表示装置で用いる画像表示用パネルの一例とその表示作動原理を示す説明図である。

【図2】(a)~(e)はそれぞれ本発明の画像表示装置の製造方法の一例を説明するための図である。

【図3】本発明の画像表示装置で用いる画像表示用パネルの他の例の構成を示す図で ある。

【図4】本発明における粒子の表面電位測定をするための測定装置の説明図である。

【図5】(a)~(e)はそれぞれ本発明の画像表示装置の製造方法の他の例を説明するための図である。

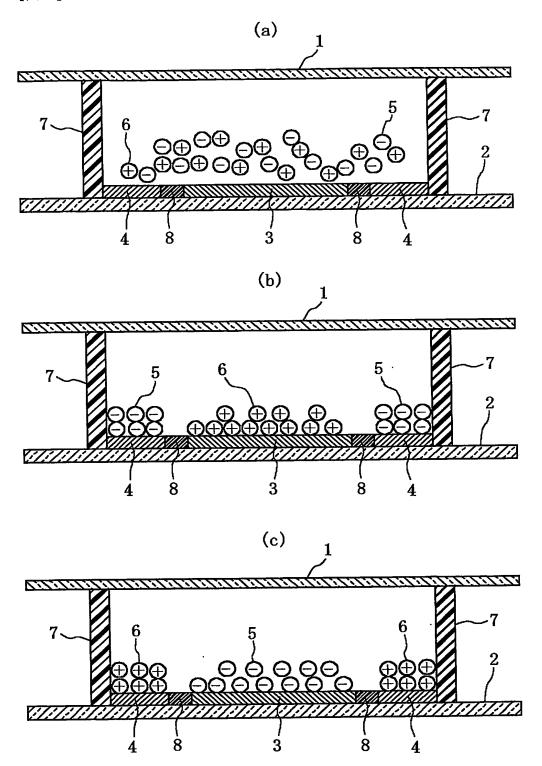
#### 【符号の説明】

#### [0079]

- 1 前面基板
- 2 背面基板
- 3 表示電極
- 4 対向電極
- 5 負帯電性粒子
- 6 正带電性粒子
- 7 隔壁
- 8 絶縁体
- 11 隔壁付き基板
- 12 接着剤層
- 13 セル
- 15 微粘着ロール
- 21 チャック
- 22 スコロトロン放電器
- 23 表面電位計

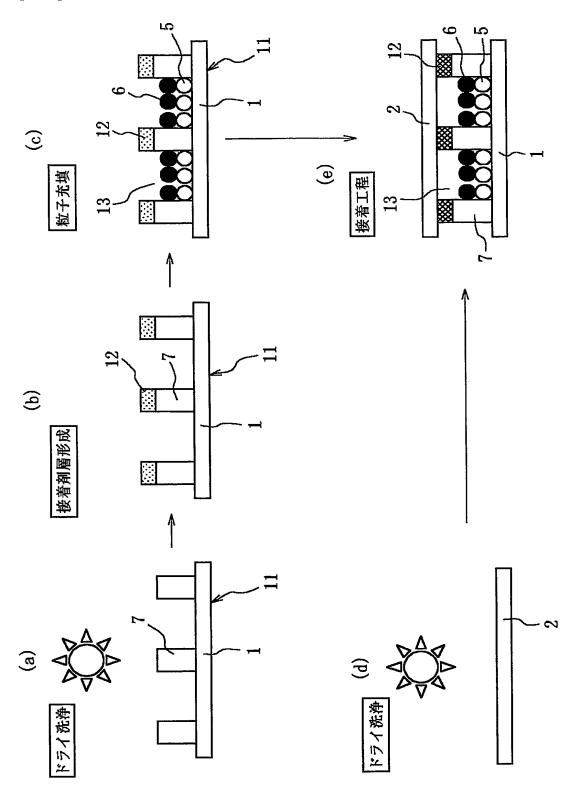


【書類名】図面【図1】

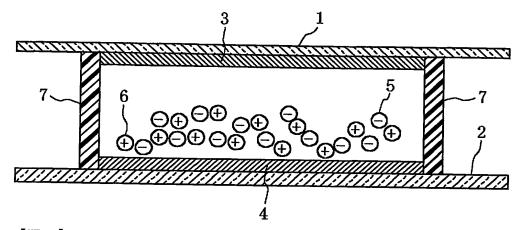




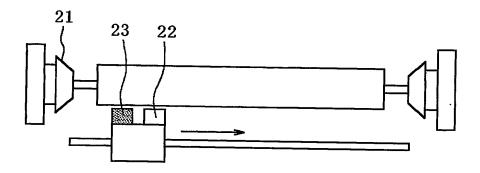
【図2】



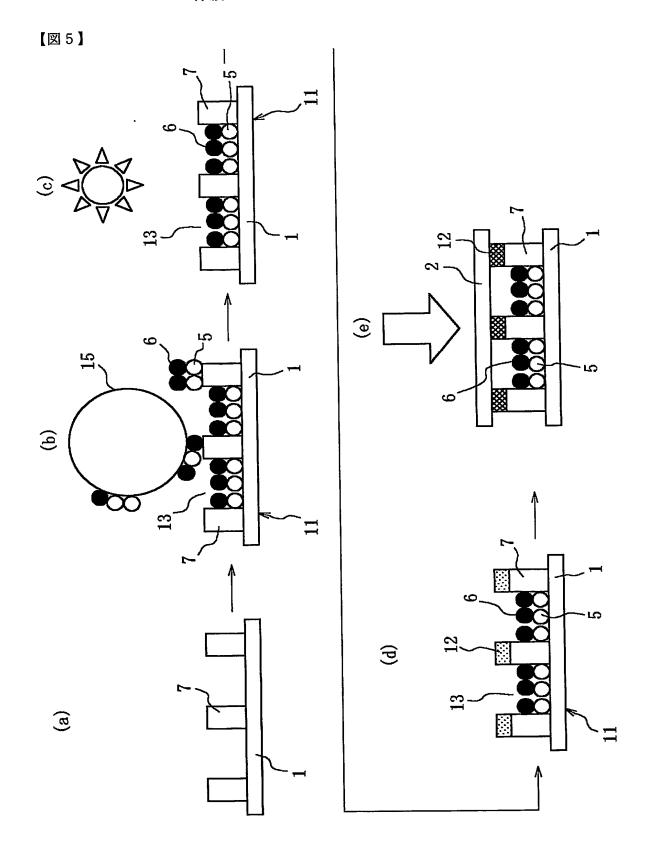




【図4】









【書類名】要約書

【要約】

【課題】基板と隔壁との接着力が向上し、且つ、耐久試験においても良好な結果を得ることができる画像表示装置の製造方法及び画像表示装置を提供する。

【解決手段】少なくとも一方が透明である2枚の対向する基板1、2間に、粒子群5、6 あるいは粉流体を封入し、粒子群あるいは粉流体に電界を与え、粒子あるいは粉流体を移動させて画像を表示する、隔壁7により互いに隔離された1つ以上の画像表示素子を持つ画像表示用パネルを備える画像表示装置の製造方法において、一方の基板1上に隔壁7を形成して隔壁付き基板11を作製し、作製した隔壁付き基板11に対しドライ処理による洗浄を行い、隔壁7上に接着剤12を塗布した後、他方の基板2を接着剤12を介して隔壁7に接合する。

【選択図】図2



特願2003-340944

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名 株式会社ブリヂストン

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

| ☐ BLACK BORDERS   |
|---|
| IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES                   |
| FADED TEXT OR DRAWING                                   |
| BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING                    |
| ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES                                 |
| ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS                  |
| ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS _                                |
| LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT                     |
| ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY |
| Потнер.   |

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.